

対応なし

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-34198

(P2000-34198A)

(43)公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 30 B 29/36  
1/02

識別記号

F I

C 30 B 29/36  
1/02

テーマコード<sup>8</sup> (参考)  
A 4 G 0 5 0  
4 G 0 7 7

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-197295

(22)出願日 平成10年7月13日 (1998.7.13)

(71)出願人 000229737

日本ピラーア工業株式会社

大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号

(72)発明者 谷野 吉弥

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1

日本ピラーア工業株式会社三田工場内

(72)発明者 平本 雅信

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1

日本ピラーア工業株式会社三田工場内

(74)代理人 100072338

弁理士 鈴江 孝一 (外1名)

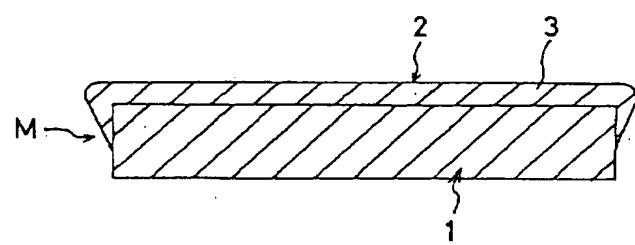
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単結晶SiCおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 非常に大型で、しかも、結晶粒界、マイクロパイプ欠陥等が非常に少ない上に高純度できわめて良質の単結晶を生産性よく製造することができるようとする。

【解決手段】  $\beta$ -SiC単結晶基材1の表面に熱CV法で $\beta$ -SiC多結晶層2を形成してなる複合体Mを2100~2400°Cの高い温度で熱処理して $\beta$ -SiC多結晶層2の多結晶体を再結晶して単結晶に転化させるとともに、その単結晶部分及び $\beta$ -SiC単結晶基材1を含めて結晶軸が同方位に配向された $\alpha$ -SiC単結晶を一体に大きく育成させる。



1 :  $\beta$ -SiC単結晶基材

2 :  $\beta$ -SiC多結晶層

M : 複合体

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\beta$ -SiC 単結晶基材の表面に  $\beta$ -SiC 多結晶層を形成してなる複合体を熱処理することにより、上記  $\beta$ -SiC 多結晶層の多結晶体を再結晶化して単結晶に転化させるとともに、その単結晶部分及び上記  $\beta$ -SiC 単結晶基材を含めて結晶軸が同方位に配向された  $\alpha$ -SiC 単結晶を一体に成長させていることを特徴とする単結晶 SiC。

【請求項 2】 上記  $\beta$ -SiC 多結晶層が、1300～1900°C範囲の熱化学的蒸着法により  $\beta$ -SiC 単結晶基材の表面に形成されたものである請求項 1 に記載の単結晶 SiC。

【請求項 3】 上記  $\beta$ -SiC 単結晶基材が、Si 単結晶の炭化 SiC 層を基板としてエピタキシャル成長された  $\beta$ -SiC エピタキシャル層の上に  $\beta$ -SiC 多結晶層を熱化学的蒸着法で成膜し、かつ、これらを熱処理することにより一体に単結晶化されたものである請求項 1 または 2 に記載の単結晶 SiC。

【請求項 4】  $\beta$ -SiC 単結晶基材の表面に  $\beta$ -SiC 多結晶層を形成した後、その複合体を、大気圧以下の不活性ガス雰囲気、かつ、SiC 飽和蒸気圧下で熱処理することにより、上記  $\beta$ -SiC 多結晶層の多結晶体を再結晶化して単結晶に転化させるとともに、その転化された単結晶部分及び上記  $\beta$ -SiC 単結晶基材を含めて結晶軸が同方位に配向された  $\alpha$ -SiC 単結晶を一体化し育成することを特徴とする単結晶 SiC の製造方法。

【請求項 5】 上記  $\beta$ -SiC 多結晶層が、1300～1900°C範囲の熱化学的蒸着法により  $\beta$ -SiC 単結晶基材の表面に形成されたものである請求項 4 に記載の単結晶 SiC の製造方法。

【請求項 6】 上記  $\beta$ -SiC 単結晶基材が、Si 単結晶の炭化 SiC 層を基板としてエピタキシャル成長された  $\beta$ -SiC エピタキシャル層の上に  $\beta$ -SiC 多結晶層を熱化学的蒸着法で成膜し、かつ、これらを熱処理することにより一体に単結晶化されたものである請求項 4 または 5 に記載の単結晶 SiC の製造方法。

【請求項 7】 上記  $\beta$ -SiC エピタキシャル層及びその上に成膜した  $\beta$ -SiC 多結晶層の熱処理温度が、2200～2350°Cの範囲に設定されている請求項 6 に記載の単結晶 SiC の製造方法。

【請求項 8】 上記複合体に対する熱処理温度が、2100～2400°Cである請求項 4 ないし 7 のいずれかに記載の単結晶 SiC の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、単結晶 SiC およびその製造方法に関するもので、詳しくは、発光ダイオードや電子デバイスの基板ウェハなどとして用いられる

単結晶 SiC およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 SiC (炭化珪素) は、耐熱性および機械的強度に優れているだけでなく、放射線にも強く、さらに不純物の添加によって電子や正孔の価電子制御が容易である上、広い禁制帯幅を持つ (因みに、6H型の SiC 単結晶で約 3.0 eV、4H型の SiC 単結晶で 3.26 eV) ために、Si (シリコン) や GaAs (ガリウムヒ素) などの既存の半導体材料では実現することができない大容量、高周波、耐圧、耐環境性を実現することが可能で、次世代のパワーデバイス用半導体材料として注目され、かつ期待されている。

【0003】 この種の SiC 単結晶の成長 (製造) 方法として、従来、黒鉛のつぼ内で原料の SiC 粉末を昇華させ、その昇華ガスを閉鎖空間内で拡散輸送させてるつぼ内の低温部に配置した種結晶上に再結晶させる改良型昇華再結晶法 (改良レーリー法) や、高温下で Si (シリコン) 基板上に化学気相成長法 (CVD 法) を用いてエピタキシャル成長させることにより立方晶の SiC 単結晶を成長させる高温エピタキシャル法等が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した従来の製造方法のうち、改良レーリー法にあっては、結晶成長速度の進展および大型単結晶成長が可能になってきていているものの、マイクロパイプ欠陥と呼ばれ半導体デバイスを作製した際の漏れ電流等の原因となる結晶の成長方向に貫通する直径数ミクロンのピンホールが 100～1000/cm<sup>2</sup> 程度成長結晶中に残存しやすくて、半導体デバイスとしての要求を満たすに足りる品質を持つ単結晶 SiC が得られていない。また、高温エピタキシャル法は、基板温度が高い上に、基板が高温なため再蒸発量も多く、高純度の還元性雰囲気を作ることも必要で設備的に非常に困難であり、さらに、エピタキシャル成長のため結晶成長速度にも自ずと限界があつて、単結晶 SiC の生産性が非常に悪いという問題があり、このことが既述のように Si や GaAs などの既存の半導体材料に比べて多くの優れた特徴を有しながらも、その実用化を阻止する要因になっている。

【0005】 上記実情に鑑みて、本出願人は、 $\alpha$ -SiC 単結晶基材の表面に熱化学的蒸着法などにより  $\beta$ -SiC 層を形成してなる複合体を熱処理することにより、 $\beta$ -SiC 層の多結晶体を  $\alpha$ -SiC に転化させるとともに、 $\alpha$ -SiC 単結晶基材の結晶軸と同方位に配向された単結晶を一体に成長させるという全く新しい単結晶 SiC の製造方法を開発し特許出願として既に提案している。この既に提案している製造方法によれば、特殊な設備を要することなく、単に高温熱処理を施すだけで、結晶粒界やマイクロパイプ欠陥等の非常に少ない高品質な単結晶 SiC を生産性よく製造することができて、半

導体材料として実用化を促進できるという技術レベルまで到達している。

【0006】本出願人は、既に提案している上記の製造方法について、更に研究を進めた結果、種結晶となる単結晶基材として $\alpha$ -SiC単結晶基材を用いる場合は、該単結晶基材自体の膜厚や面積に制限があって、最終製品である単結晶SiCとして大型のものが得にくい。また、 $\alpha$ -SiC単結晶は高温下で育成されるものであるために、その育成過程において不純物などが入り込みやすくて高純度が得にくく、品質の面で改良の余地があるという課題を知見した。

【0007】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、結晶粒界やマイクロパイプ欠陥等が非常に少ないとともに、生産性に優れているのはもとより、非常に大型で、しかも不純物の入り込みなどもなく、品質の著しい向上を図ることができる単結晶SiCおよびその製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の発明に係る単結晶SiCは、 $\beta$ -SiC単結晶基材の表面に $\beta$ -SiC多結晶層を形成してなる複合体を熱処理することにより、上記 $\beta$ -SiC多結晶層の多結晶体を再結晶化して単結晶に転化させるとともに、その単結晶部分及び上記 $\beta$ -SiC単結晶基材を含めて結晶軸が同方位に配向された $\alpha$ -SiC単結晶を一体に成長させていることを特徴とするものであり、また、請求項4に記載の発明に係る単結晶SiCの製造方法は、 $\beta$ -SiC単結晶基材の表面に $\beta$ -SiC多結晶層を形成した後、その複合体を、大気圧以下の不活性ガス雰囲気、かつ、SiC飽和蒸気圧下で熱処理することにより、上記 $\beta$ -SiC多結晶層の多結晶体を再結晶化して単結晶に転化させるとともに、その転化された単結晶部分及び上記 $\beta$ -SiC単結晶基材を含めて結晶軸が同方位に配向された $\alpha$ -SiC単結晶を一体化し育成することを特徴とするものである。

【0009】上記のような構成要件を有する請求項1及び請求項4に記載の発明によれば、種結晶となる単結晶基材として、本出願人が既に提案している既述の製造方法で用いていた $\alpha$ -SiC単結晶に代えて $\beta$ -SiC単結晶を用いることによって、 $\alpha$ -SiC単結晶を用いる場合に比べて、膜厚及び面積共に非常に大きい大型の単結晶基材（種結晶）が得やすく、その結果、最終製品である単結晶SiCとしても半導体材料としての適用範囲の広い大型のものが得やすくなる。また、 $\beta$ -SiC単結晶は比較的低温下で育成可能であって、その育成過程において不純物などが入り込むことがほとんどなく、高純度の単結晶を得やすい。

【0010】このような大型、高純度の $\beta$ -SiC単結晶基材を種結晶として用い、その表面に $\beta$ -SiC多結晶層を形成してなる複合体を単に高温熱処理して多結晶

体を再結晶化することによって、本出願人が既に提案している製造方法と同様に、結晶粒界やマイクロパイプ欠陥等が非常に少ないと、純度も非常に高く、その結果、きわめて良質で、しかも大型の単結晶SiCを設備的に容易に、かつ生産性よく得ることが可能となる。

【0011】ここで、上記 $\beta$ -SiC多結晶層として、請求項2及び請求項5に記載のように、1300～1900℃範囲の熱化学的蒸着法により $\beta$ -SiC単結晶基材の表面に形成されたものを用いることによって、この $\beta$ -SiC多結晶層の多結晶体の再結晶化による単結晶への転化時における不純物原子の拡散が抑えられ、より高品質な単結晶SiCを得ることが可能である。

【0012】また、上記請求項1に記載の発明に係る単結晶SiC及び請求項4に記載の発明に係る単結晶SiCの製造方法において、種結晶となる $\beta$ -SiC単結晶基材として、請求項3及び請求項6に記載したように、Si単結晶の炭化SiC層を基板としてエピタキシャル成長された $\beta$ -SiCエピタキシャル層の上に $\beta$ -SiC多結晶層を熱化学的蒸着法で成膜し、かつ、これらを熱処理することにより一体に単結晶化されたものを使用することによって、面積及び膜厚の大きい単結晶が容易に得られるとともに、その種結晶の製造過程での不純物の入り込みもなくなり、一層純度の高い $\beta$ -SiC単結晶を得やすい。

【0013】なお、上記請求項6に記載の単結晶SiCの製造方法における上記 $\beta$ -SiCエピタキシャル層及びその上に成膜した $\beta$ -SiC多結晶層の熱処理温度は、2200～2350℃の範囲に設定することが好ましく、また、上記請求項4ないし7のいずれかに記載の単結晶SiCの製造方法における複合体に対する熱処理温度としては、2100～2400℃の範囲に設定することが望ましい。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面にもとづいて説明する。図1は本発明に係る単結晶SiCの熱処理前の状態を示す模式図であり、同図において、1は $\beta$ -SiC単結晶基材で、その表面に1300～1900℃の範囲の熱化学的蒸着法（以下、熱CVD法という）により立方晶系の $\beta$ -SiC多結晶層2を成膜することにより、 $\beta$ -SiC単結晶基材1の表面に $\beta$ -SiCの多結晶体3が成長された複合体Mを形成している。

【0015】この後、上記複合体Mの全体をカーボン製抵抗発熱炉（図示省略）内に挿入するとともに、複合体Mの周囲にアチソン法等によって作られたSiC塊（図示省略）を配置し、また、Arなどの不活性ガス気流を1atm程度炉内に注入して炉の中心温度が2100～2400℃、好ましくは2000～2200℃の範囲に達する間で昇温させ、かつ、その温度を数時間に亘って保持させるといったように、不活性ガス雰囲気、かつ、S

$\beta$ -SiC飽和蒸気圧下で熱処理することにより、上記 $\beta$ -SiC多結晶層2の多結晶体3が再結晶化されて単結晶に転化されると共に、その単結晶部分及び上記 $\beta$ -SiC単結晶基材1の単結晶が $\alpha$ -SiC単結晶に転化され、図2に示すように、結晶軸が同方位に配向された大きな $\alpha$ -SiC単結晶5を一体に育成している。

【0016】上記のようにして育成された $\alpha$ -SiC単結晶5は、種結晶となる単結晶基材1として、膜厚及び面積共に非常に大型化しやすく、また、高純度が得やすい $\beta$ -SiC単結晶を用いているために、最終製品である単結晶SiCも大型化することができるとともに、結晶粒界やマイクロパイプ欠陥等が非常に少ないだけでなく純度も非常に高く、品質面をきわめて良質で、大きさ及び品質の両面から半導体材料としての適用性を著しく拡充し、実用化を促進することが可能となる。

【0017】ここで、上記 $\alpha$ -SiC単結晶5の育成に種結晶として用いられる $\beta$ -SiC単結晶基材1は、次のようにして作製されるものである。図3(A)に示すように、Si単結晶6の表面をH<sub>2</sub>気流中でCC14等によって炭化して薄いSi炭化SiC層7を形成するとともに、そのSi炭化SiC層7を基板としてヘテロエピタキシャル成長により $\beta$ -SiCエピタキシャル層8を形成した後、図3(B)に示すように、硝酸等によつてSi単結晶6を除去する。

【0018】次に、図3(C)に示すように、 $\beta$ -SiCエピタキシャル層8上に、大過剰のH<sub>2</sub>気流中にCH<sub>3</sub>SiC<sub>13</sub>(モノメチルトルクロルシラン)を混入した雰囲気下で1300~1380℃の範囲の熱CVD法によって、(111)面に配向の $\beta$ -SiC多結晶層9を150μ/Hrの速度で成膜する。最後に、Si炭化SiC層7、 $\beta$ -SiCエピタキシャル層8及び $\beta$ -SiC多結晶層9からなる複合体の全体をArなどの不活性ガス雰囲気、かつ、SiC飽和蒸気圧下で2200~2350℃の温度範囲になるまで3時間かけて加熱昇温させ、かつ、その温度を3時間に亘って保持せざるといった熱処理を施すことにより、図3(D)に示すように、各層7~9が一体に単結晶化された $\beta$ -SiC単結晶基材1を得る。

【0019】上記のようにして得られた $\beta$ -SiC単結晶基材1は、面積及び膜厚共に大きいだけでなく、その製造過程で不純物が入り込むこともないため、非常に高純度であり、このような $\beta$ -SiC単結晶基材1を種結晶として用いて製造される単結晶SiC(最終製品)が非常に大型で、かつ、きわめて高品質であることは容易に理解されるところである。

【0020】なお、上記実施の形態では、 $\beta$ -SiC単

結晶基材1の表面に熱CVD法により立方晶系の $\beta$ -SiC多結晶層2を成膜して複合体Mを形成する場合について説明したが、 $\beta$ -SiC単結晶基材1の表面に $\beta$ -SiC多結晶層2を単に重ね合わせて複合体Mを形成し、これを熱処理するものであつてもよい。

### 【0021】

【発明の効果】以上のように、請求項1及び請求項4に記載の発明によれば、種結晶となる単結晶基材として、膜厚及び面積共に非常に大きくて大型化しやすく、かつ、その育成過程で不純物などの入り込みがなくて高純度化が容易な $\beta$ -SiC単結晶を用い、その表面に $\beta$ -SiC多結晶層を形成してなる複合体を単に高温熱処理するだけで、最終製品である単結晶SiCとしても半導体材料としての適用範囲の広い大型のものが得やすいうともに、本出願人が既に提案している既述の製造方法と同様に、結晶粒界やマイクロパイプ欠陥等が非常に少ない上に純度も非常に高く、その結果、きわめて高品質な単結晶SiCを設備的に容易に、かつ生産性よく得ることができる。これによって、Si(シリコン)やGaAs(ガリウムヒ素)などの既存の半導体材料に比べて大容量、高周波、耐圧、耐環境性に優れパワーデバイス用半導体材料として期待されている単結晶SiCの適用性の拡充及び実用化の促進を図ることができるという効果を奏する。

【0022】また、請求項2及び請求項5に記載の発明、さらには、請求項3及び請求項6に記載の発明によれば、上記請求項1記載の発明で得られる単結晶SiCの品質をより一層高めることができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る単結晶SiCの熱処理前の状態を示す模式図である。

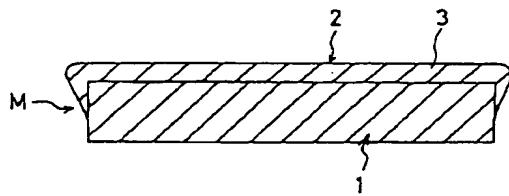
【図2】本発明に係る単結晶SiCの熱処理後の状態を示す模式図である。

【図3】(A)~(D)は本発明に係る単結晶SiCの製造にあたって、種結晶として用いられる $\beta$ -SiC単結晶基材の作製方法の説明図である。

### 【符号の説明】

- 1  $\beta$ -SiC単結晶基材
- 2  $\beta$ -SiC多結晶層
- 3 多結晶体
- 5 単結晶SiC
- 6 Si単結晶
- 7 Si炭化SiC層
- 8  $\beta$ -SiCエピタキシャル層
- 9  $\beta$ -SiC多結晶層
- M 複合体

【図1】



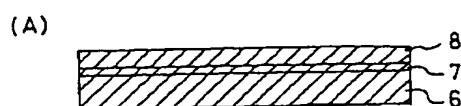
1:  $\beta$ -SiC単結晶基材  
2:  $\beta$ -SiC多結晶層  
M: 複合体

【図2】

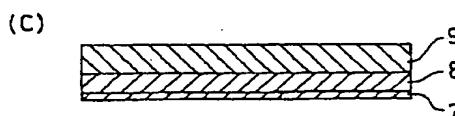
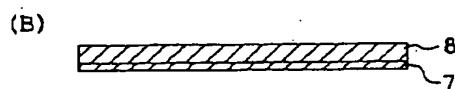


5:  $\alpha$ -SiC単結晶

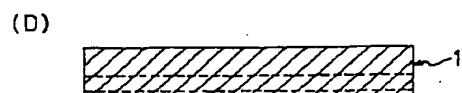
【図3】



6: Si単結晶  
7: Si炭化SiC層  
8:  $\beta$ -SiCエピタキシャル層



9:  $\beta$ -SiC多結晶層



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G050 AA03 AB02  
4G077 AA03 AB02 BE08 DA01 DB05  
DB09 EA01 ED05 ED06 FE02  
FE11 HA12